⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　昭64-37833

⑤Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	㊸公開 昭和64年(1989)2月8日
H 01 L 21/208		7630-5F	
C 30 B 29/42		8518-4G	
//C 30 B 27/02		8518-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 （全5頁）

㊹発明の名称　半絶縁性GaAs単結晶

㉑特　願　昭62-194128

㉒出　願　昭62(1987)8月3日

⑫発明者　山本　裕正　埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号　日本鉱業株式会社電子材料・部品研究所内

⑫発明者　加納　学　埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号　日本鉱業株式会社電子材料・部品研究所内

⑫発明者　小田　修　埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号　日本鉱業株式会社電子材料・部品研究所内

⑪出願人　日本鉱業株式会社　東京都港区赤坂1丁目12番32号

⑭代理人　弁理士　大日方　富雄　外1名

明　細　書

1．発明の名称

半絶縁性GaAs単結晶

2．特許請求の範囲

カーボン濃度がミドルドナー濃度よりも高くかつ深いドナーレベルを形成するEL2の濃度よりも低くなるようにカーボンをドープし、かつシリコン濃度をカーボン濃度より低くしたことを特徴とする半絶縁性GaAs単結晶。

3．発明の詳細な説明

［産業上の利用分野］

この発明は、化合物半導体単結晶の製造技術に関し、例えば半絶縁性GaAs単結晶を製造する場合に利用して効果的な技術に関するものである。

［従来技術］

化合物半導体単結晶を製造する方法は、当該結晶の原料融液に種結晶を浸漬してこれを引上げて行く方法や、結晶の原料融液を徐々に固化させて行く方法が用いられる。特にGaAs単結晶は前者に属するLEC法（液体封止チョクラルスキー法）や、後者に属するGF法（グラディエント・フリージング法）やHB法（水平ブリッジマン法）により実用的な単結晶育成が行われる。GaAs単結晶は、電子移動度が大きく、高速ICや、高周波用のFET用の基板として用いられているが、このための結晶としては、$10^7\Omega\cdot cm$以上の高抵抗率であることが必要とされる。このような高抵抗のGaAs単結晶は、LEC法ではGaとAsの直接合成法を用いて、またHB法では、Crをドーピングするかまたはp B N製ボートを用いて、育成することができる。

［発明が解決しようとする問題点］

しかし、従来の方法では高抵抗結晶を再現性良く育成することが困難であり、育成結晶の軸方向上下や、結晶から切り出したウェハーの中央部と周辺部で抵抗値が異なる等の問題点を有していた。

また、GaAs電子デバイスは通常FETとして作成されているが、このFETを作るためには、高抵抗GaAs基板にSi，Se等の浅いドナーとなる不純物をイオン注入により基板中に打ち込

み、熱処理してこれらを活性化させ、結晶表面に電気伝導性のある活性層を形成する必要がある。しかし、結晶中のカーボンは浅いアクセプターとして働くために、カーボン量が多いと注入したドナー不純物の一部がカーボンによって補償され、活性化率が低下する。またイオン注入後の活性化熱処理においては、GaAsのディープドナーとなるGaAsの固有欠陥であるEL2の濃度が表面近傍で低下するが、カーボン濃度が高いと表面近傍でEL2濃度がカーボン濃度を下回り、結晶表面をP型の低抵抗層とさせてしまう。このような低抵抗化がおこると、半絶縁性領域により分離された基板表面の活性領域間が導通され、素子間分離ができなくなり、高抵抗であるというGaAs単結晶の特徴が活かせなくなる。

また、GaAsが半絶縁性化する機構は、ディープドナーとなるGaAsの固有欠陥EL2と、浅いドナーとなるSi、浅いアクセプターとなるカーボンCがバランスすることによると考えられていた。すなわち、それぞれの濃度がEL2＞C＞Siとなる時にGaAsは半絶縁性となる。もしCがEL2よりも多くなると、結晶はp型の低抵抗となる。また、SiがCよりも多くなるとn型の低抵抗となる。すなわち、半絶縁性を保つためには、カーボン濃度はEL2濃度より少なく、かつ、Si濃度よりも多くなくてはならない。

しかし、本発明者らは、実際の単結晶の育成において、頻繁に結晶の一部の抵抗率が10^{2}～10^{6}Ω・cmの程度に低下することが起こることから、このような3準位モデルがGaAsの半絶縁性機構を充分に説明できるものではないことを実験的に見い出した。すなわち、赤外吸収測定によるEL2濃度の分析、FTIR（フーリエ変換型赤外分析）によるカーボン濃度の分析、SIMS（Secondary Ion Mass Spectrometry）によるSi濃度の分析によって、上述の3準位モデルによる高抵抗化条件（EL2＞C＞Si）が満足されているような場合にあっても、10^{2}～10^{6}Ω・cm程度の低抵抗化は起こることを見出した。このような低抵抗化はSi濃度がC濃度を上回ったことでは説明できない。理論的計算によれば、Si濃度がC濃度を上回った場合においては通常抵抗率は10^{-1}～10^{1}Ω・cm程度となるのである。

以上のことから、本発明者は、GaAsの高抵抗化にはEL2，C，Siの3つの準位以外に別の準位、おそらくは中程度のエネルギー準位を有するミドルドナーが半絶縁性化に関与しているとの見解に到達した。実際、10^{2}～10^{6}Ω・cm程度に低抵抗化した結晶について、その抵抗率の温度依存性を測定したところ、活性化エネルギーは0.45～0.60eVであり、発明者の考えた4準位モデルの仮説を裏付ける実験結果が得られた。

このミドルドナーが支配的になる温度は正確には明らかでないが、実際の単結晶育成においては、育成後の冷却過程において、ミドルドナーが支配的な温度領域を通らなくてはならず、従って結晶による半絶縁性化機構から判るように、浅いアクセプター準位となるカーボンの濃度がEL2濃度とこのようなミドルドナーの濃度の中間にあれば、結晶がいかなる熱履歴を経ても、結晶は高抵抗となる。実際、種々の抵抗率の結晶のカーボン濃度をFTIR法により分析した結果、第1図のように一定量以上のカーボン濃度を有する結晶では高抵抗となっていた。なお、第1図においてカーボン濃度〔C〕は、式〔C〕＝f×Δ×αで与えられる。ここで、fは換算係数、Δは半値幅、αは吸収係数であり、算出の際の換算係数fは2.4×10^{16}cm^{-1}である。

本発明は以上のようなGaAsに関する実験データをもとに考案したもので、カーボンを所定量以上意図的に結晶に添加することにより、バラツキの少ない高抵抗結晶を再現性良く得る技術を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段、および作用]

GaAs単結晶を育成する方法は、前述したように、商業的には主としてLEC法とHB法があるが、ここでは特にLEC法について述べる。しかし、HB法であっても、カーボンのドーピング

法の原理は同じである。

ＬＥＣ法でＧａＡｓ単結晶を育成する場合、高純度のＧａとＡｓをｐＢＮルツボの中に入れ、さらにB_2O_3を液体封止剤として入れる。高圧容器内でＧａとＡｓを直接合成させ、ＧａＡｓ融液とする。この際B_2O_3は溶解してＧａＡｓ融液上に浮き、封止剤としてＡｓの解離を防止するのに役立つ。ＬＥＣ法では、種結晶をこの溶融したＧａＡｓに浸し、種結晶とルツボを回転させながら、種結晶を一定速度で引上げ、単結晶を育成する。結晶中のカーボン量はこの際、既に原料のＧａ，Ａｓに混入していたカーボンか、あるいは雰囲気ガス中のＣＯガスがB_2O_3中に溶解し、これが、Ｇａと反応して還元されて溶融ＧａＡｓ中に入り、さらに育成した結晶中に入るものと思われる。しかし、ｐＢＮルツボやグラファイト製ホットゾーン等を充分ベーキングし、また高純度のＡｒガスを使用すれば、引上げたＧａＡｓ単結晶中のカーボン濃度は充分に低減させることができ、通常はＦＴＩＲ法の定量下限の$2\times10^{15}cm^{-3}$以下となる。本発明におけるように、カーボン量を制御して、結晶の高抵抗化を行うためには、上記のようなカーボンを積極的にドーピングしない結晶育成において得られた結晶中のカーボン量が少ないことが前提条件となる。

結晶中に入るカーボン濃度のバックグラウンドが小さい以上のような単結晶育成条件において、結晶中にカーボンを所定量ドーピングするには以下のような方法が考えられる。

（１）カーボンを直接原料中に添加する方法

ＬＥＣ法、ＨＢ法においては高純度カーボンの微粉末を秤量して所定量をｐＢＮルツボまたはｐＢＮボートに入れ、さらにＧａ，Ａｓ，B_2O_3を入れてこれを溶解する。ＧａＡｓ融液中には所定量のカーボンが溶解するので、この融液から単結晶を引き上げることにより、偏析係数に応じた一定量のカーボンを結晶中に含有させることができる。

（２）ルツボのカーボンコーティングによる方法

ｐＢＮルツボまたはｐＢＮボートにアルコール、エタノール等の液体状炭素化合物を入れ、これを熱分解させるか、またはCCl_4等を用いたＣＶＤ法でカーボンをルツボ内壁面にコーティングする。このように、カーボンをコーティングしたルツボまたはボートを用いてＧａＡｓ融液を作成すると、容器表面にコーティングされたカーボンがＧａＡｓ融液中に溶解するので、融液から単結晶を引上げることにより、偏析係数に応じた一定量のカーボンを結晶中に含有させることができる。

（３）雰囲気ガス中にガス状の炭素化合物を所定量混入させる方法

単結晶の育成では、ＬＥＣ法ではＡｒ，N_2等のガスを用いるが、ＨＢ法では前記のようなガスは使用せず真空の封管を用いる。いずれの方法においても、CO_2，CH_4，C_2H_6等の気体状炭素化合物を一定量雰囲気ガスまたは真空封管中に導入し、これら炭素化合物とＧａＡｓ融液との反応によってカーボンを融液中にドーピングすることにより、これから育成する単結晶中にカーボンをドーピングすることができる。

以上述べた方法により、カーボンを所定量ドーピングさせたＧａＡｓ単結晶を育成することにより、所望の高抵抗率のＧａＡｓ結晶を再現性良く得ることができる。また、ＦＥＴ等の素子作成の際は基板のウェハー間およびロット間の電気特性のバラツキが製品歩留りの低下をもたらすが、本発明によりこれらのバラツキを著しく低減させることができ、もって最終工程の製品歩留りを大幅に改善することができる。

［実施例］

高圧単結晶引上げ装置を用いてＬＥＣ法によりＧａＡｓ単結晶の育成を行った。炉内で使用するルツボおよびその近傍のホットゾーンと呼ばれるグラファイト製構成部品はあらかじめ真空中１５００℃でベーキングを行った。原料Ｇａ，Ａｓは７Ｎ（９９．９９９９９％）の高純度品を使用した。６インチ径のｐＢＮルツボへ高純度のグラファイト粉末をＧａＡｓ融液中のカーボン濃度が約$4\times10^{16}cm^{-3}$となるように入れる。このとき、カーボンの偏析係数を考慮して添加量を決定する。

ついでGaおよびAsを入れ、その上に封止剤となるB_2O_3を入れた。これを炉内で直接合成後、融解し、種結晶を浸漬して速度9㎜／hで引上げた。育成時雰囲気はArガス、20atmとし、結晶育成後は約8時間かけて室温まで徐冷した。

育成した2～3インチ径のGaAs単結晶の抵抗率は結晶上部から下部まで10^7Ω・㎝以上の高抵抗率であった。第2図（a）にカーボンをドープした場合、第2図（b）にカーボンをドープしない場合の育成結晶の成長方向の抵抗率分布を示す。GaAs単結晶の抵抗率は育成時の融液組成の影響を受けるが、第2図（a），（b）は両方ともほぼストイキオメトリーな組成の融液より育成した結晶である。また、上記条件で結晶を何本か育成し、その再現性を調べた。

その結果、本実施例によれば100％の歩留りで高抵抗結晶が得られることがわかった。一方カーボンをドープしない場合にあっては育成した結晶のうち全域で10^7Ω・㎝以上となる高抵抗結晶は8本中1本のみであり；残りの結晶は一部が10^3～10^6Ω・㎝程度に低抵抗化していた。

さらに、本実施例により得られた高抵抗結晶の移動度は4500～8000㎠／V・Sであった。また窒化シリコン膜を保護膜とするキャップアニール法による活性化熱処理に対しては、良好な熱安定性を示し、熱変性は起こさなかった。育成結晶のEPD（エッチピット密度）はカーボンドープの有無に関係なく1×10^4～3×10^4㎝$^{-2}$であった。FTIR法によるカーボンドープ結晶のカーボン濃度は2×10^{15}～4×10^{15}㎝$^{-3}$であり、各結晶間のばらつきは小さかった。

また、本実施例の育成結晶のEL2濃度は1.3×10^{16}～1.5×10^{16}㎝$^{-3}$とほぼ一定であった。

以上説明したようにこの発明は、GaAsの高抵抗化にはEL2，カーボン，Siの3つの準位以外に中程度のエネルギ準位を有するミドルドナーが半絶縁性化に関与しているとの知見に基づいて、浅いアクセプター準位となるカーボンの濃度を、EL2濃度とミドルドナー濃度との間になるようにGaAs単結晶を形成した。ミドルドナーの濃度は多い場合で2×10^{15}㎝$^{-3}$程度に達する。

従って、他の育成条件が整えばカーボン濃度が2×10^{15}㎝$^{-3}$程度でも10^7Ω・㎝以上の抵抗率を有するGaAs単結晶を得ることが可能である。ただし、FTIR法による分析結果を示す第1図からも明らかなように、カーボン濃度の高い方が抵抗率が安定して高くなる。

カーボン濃度がミドルドナー濃度に近い場合には、結晶の成長温度やその勾配、引上げ速度、冷却速度その他諸々の育成条件との関係で抵抗率でばらつくことが多い。しかるに、それら諸々の条件をどのように選択すれば例えば10^7Ω・㎝のような高抵抗率を得ることができるのか充分に分かっていない。一方、FTIR法による分析結果を示す第1図からも明らかなように、カーボン濃度を3.5×10^{15}㎝$^{-3}$以上とすることにより、100％近い歩留りで10^7Ω・㎝以上の高抵抗率のGaAs単結晶を得ることができる。

従って現段階では、3.5×10^{15}㎝$^{-3}$をカーボン濃度の下限とするのが良い。ここでは、10^7Ω・㎝を高抵抗率の一応の目安としたが、10^7Ω・㎝よりも高い抵抗率にするためには、それに応じてカーボン濃度の下限を高くすればよい。

［発明の効果］

半絶縁性GaAs単結晶の製造において、カーボン濃度をミドルドナー濃度よりも高くかつEL2濃度よりも低くなるようにカーボンをドープし、かつシリコン濃度をカーボン濃度より低くしたことにより、熱安定性が良好で、結晶成長方向に沿って一様かつ高い抵抗率を有する半絶縁性GaAs単結晶を再現性良く得ることができる。

4．図面の簡単な説明

第1図は、半絶縁性GaAs単結晶におけるカーボン濃度と抵抗率との関係を示す説明図、

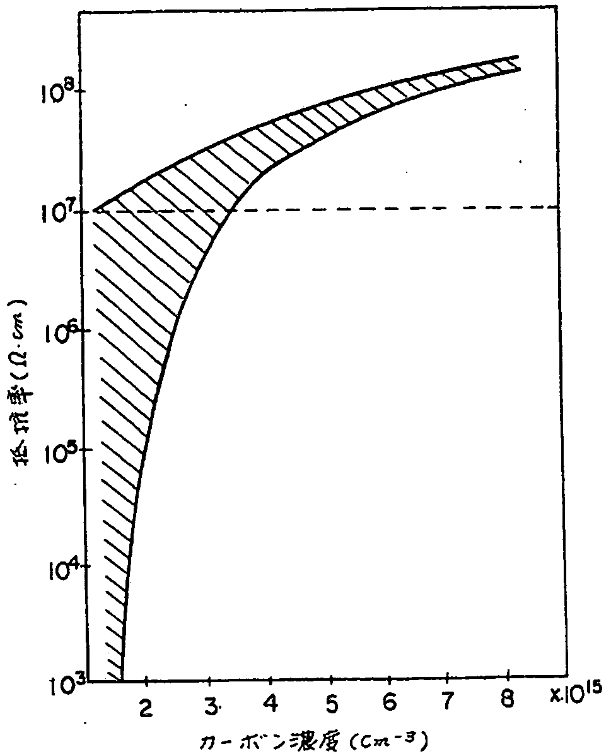
第2図（a）は本発明を適用して得られたGaAs単結晶における結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を示すグラフ、

第2図（b）はカーボンをドープしなかった場

合のGaAs単結晶の結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を示すグラフである。

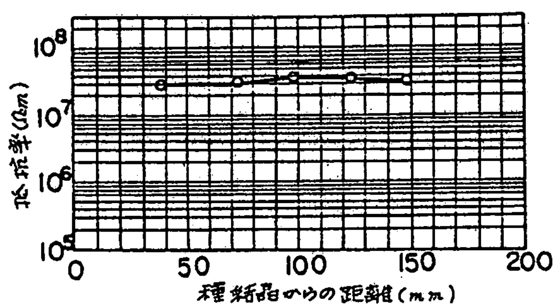
代理人 弁理士 大日方富雄
弁理士 荒船博司

第 1 図

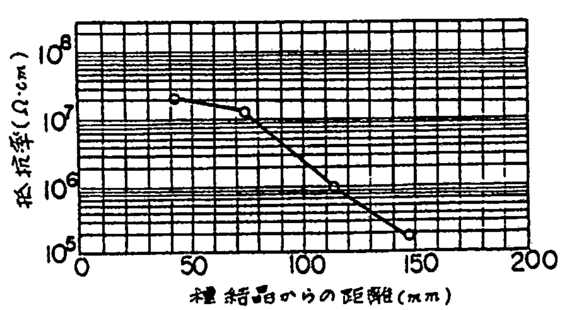


第 2 図

(a)



(b)



(19) Japanese Patent Office (JP)　　(11) Laid-Open Patent Application

(12) Laid-Open Patent Application (A)

64-37833

(43) Laid Open : February 8, 1989

(51) Int. Cl.[4]	Serial No.	JPO Classification No.
H01 L 21/208		7630-5F
C30 B 29/42		8518-4G
C30 B 27/02		8518-4G

Request for Examination : not filed　No. of Invention 1　(total 5 pages)

(54) Title of the Invention : Semi-Insulating GaAs Single Crystal

(21) Japanese Patent Application No. 62-194128
(22) Filed on August 3, 1987

(72) Inventor : Hiromasa YAMAMOTO, of c/o, Institute of Electronic materials/parts of Nihon Kougyou Kabushiki Kaisha, 17-35, 3 chome, Shinsou Minami, Toda-shi, Saitama-Ken

(72) Inventor : Manabu KANOU, of c/o, Institute of Electronic materials/parts of Nihon Kougyou Kabushiki Kaisha, 17-35, 3 chome, Shinsou Minami, Toda-shi, Saitama-Ken

(72) Inventor : Osamu ODA, of c/o, Institute of Electronic materials/parts of Nihon Kougyou Kabushiki Kaisha, 17-35, 3 chome, Shinsou Minami, Toda-shi, Saitama-Ken

(71) Applicant : Nihon Kougyou Kabushiki Kaisha, of 12-32, 1 chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo
(74) Patent Agent : Tomio OOHIGATA　and one another

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Semi-Insulating GaAs Single Crystal

2. What Is Claimed Is:

Semi-insulating GaAs single crystal in which carbon is doped so as to make carbon concentration higher than middle donor concentration and lower than concentration of EL2 which forms a deep donor level, and silicon concentration is lower than the carbon concentration.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to the technique of manufacturing a compound semi-conductive single crystal, and

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Semi-Insulating GaAs Single Crystal

2. What Is Claimed Is:

Semi-insulating GaAs single crystal in which carbon is doped so as to make carbon concentration higher than middle donor concentration and lower than concentration of EL2 which forms a deep donor level, and silicon concentration is lower than the carbon concentration.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to the technique of manufacturing a compound semi-conductive single crystal, and relates to the technique effective in manufacturing, e.g., semi-insulating GaAs single crystal.

[Prior Art]

As a method of manufacturing a compound semi-conductive single crystal, a method of dipping a seed crystal into melt of raw material of the crystal and pulling up the seed crystal, and a method of gradually solidifying melt of raw material of the crystal are used. Especially for GaAs single crystal, practical single crystal growth is performed by LEC method (Liquid Encapsulated Czochralski method) which is

categorized in the former method, GF method (Gradient Freeze method) and HB method (Horizontal Bridgeman method) which are categorized in the latter method. The GaAs single crystal has high electron mobility, therefore used as substrate for a high speed IC and FET for high frequency. To be used for the foregoing purposes, the crystal must have a resistivity higher than 10^7 Ω·cm. The GaAs single crystal of such high resistivity can be grown by using direct synthesis method of Ga and As in the LEC method, or by doping Cr or using a pBN boat in the HB method.

[Problems That the Invention Is to Solve]

However, in the conventional methods, it is difficult to grow high resistance crystal with good reproducibility, and there are problems in which resistance differs between the upper and lower portions, in the axis direction, of the grown crystal, and between the central and peripheral portions of a wafer quarried from the crystal.

Further, a GaAs electronic device is typically made as a FET, and in order to make the FET, impurities, such as Si and Se, which act as shallow donor should be implanted to the high resistance GaAs substrate by ion implantation, followed by annealing to activate them, thereby forming an active layer having conductive characteristics on the surface of the crystal. However,

carbon in the crystal acts as shallow acceptor; therefore, if the amount of carbon is large, a part of the donor impurities is compensated by the carbon, which reduces the activation rate. Further, in the annealing performed after the ion implantation, the EL2 concentration that acts as deep donor of the GaAs and is the point defect of the GaAs decreases near the surface. However, if the carbon concentration is high, the EL2 concentration becomes lower than the carbon concentration near the surface, which makes the surface of the crystal a low resistance layer of p-type. When the resistance is lowered in the foregoing manner, active areas on the substrate surface which are isolated by semi-insulation area are electrically connected, which makes it impossible to isolate elements. As a result, characteristics of GaAs, namely high resistivity, can not be effectively utilized.

Further, GaAs is considered to become semi-insulating when EL2, the point defect of GaAs, which acts as deep donor is balanced with Si which acts shallow donor, as well as with carbon C which acts as shallow acceptor. In other words, when the relationship between the concentrations is EL2 > C > Si, GaAs is semi-insulating. If C exceeds EL2, then the crystal has low resistance of p type. Further, if Si exceeds C, then the crystal has low resistance of n

type. More specifically, in order to maintain semi-insulating characteristics, the carbon concentration must be lower than the EL2 concentration and higher than the Si concentration.

However, the inventors of the present invention found out by experiments that the three level model as described above did not fully explain the mechanism of semi-insulation of GaAs, because resistivity of a part of crystal frequently dropped to 10^3 to 10^6 Ω·cm during practical single crystal growth. In other words, the inventors found out that the drop of resistivity to the order of 10^3 to 10^6 Ω·cm occurred even when high resistance conditions by the aforesaid three level model (EL2 > C > Si) were satisfied, by analyzing the EL2 concentration by infrared absorption measurement, the carbon concentration by FTIR (Fourier Transformation InfraRed analysis), and the Si concentration by SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). This resistance drop can not be explained by the Si concentration exceeding the C concentration. According to theoretical calculation, the normal resistivity is 10^{-1} to 10^1 Ω·cm when the Si concentration exceeds the C concentration.

From the above facts, the inventor reached the conclusion that upon increasing the resistance of GaAs, a middle donor, other than EL2, C, and Si, having some

level, such as middle energy level, participates in giving GaAs semi-insulating property. In practice, when the inventor measured the dependency on the temperature of the resistivity of a crystal whose resistance is lowered to about 10^3 to 10^6 $\Omega \cdot cm$, the active energy is 0.45 to 0.60 eV. This result supports the hypothesis of four level model given by the inventor.

The temperature at which the middle donor becomes dominant is not clear yet, however, the temperature always changes through the temperature range in which the middle donor becomes dominant in cooling the single crystal after the crystal growth. Therefore, as will be known from the mechanism that the crystal gains semi-insulating property, when the concentration of carbon, which has a shallow acceptor level, is in between the EL2 concentration and the middle donor concentration, the crystal always becomes high resistant regardless of its thermal history. In practice, carbon concentrations of crystals having different resistivity are analyzed by the FTIR method, and the results are as shown in Fig. 1 and crystals having carbon concentration more than a fixed value have high resistance. Note, in Fig. 1, the carbon concentration [C] is given by an equation, $[C] = f \times \Delta \times \alpha$, where f is a conversion coefficient, Δ is half

width, and α is an absorption coefficient. The conversion coefficient f used in the calculation is 2.4 $\times 10^{16}$ cm^{-1}.

The present invention is made on the basis of the experimental data relating GaAs as described above, and its object is to provide a technique for obtaining high resistance crystal with little variation with good reproducibility by intentionally adding carbon to a crystal more than a predetermined amount.

[Means of Solving the Problems, and Operation of the Invention]

As for methods of growing a GaAs single crystal, there are commercially the LEC method and HB method basically as described above, and the LEC method is especially explained below. However, the principle of carbon doping method is the same for the HB method.

In a case of growing GaAs single crystal using the LEC method high purity Ga and As are admitted into a pBN crucible, then B_2O_3 is further added to the pBN crucible as a liquid encapsulation agent. Ga and As are directly compounded under high pressure within container to make GaAs melt. At this time, B_2O_3 is melted and floats over the GaAs melt, thus acting as capsuration agent preventing As from dissociated. In the LEC method, a seed crystal is dipped into the GaAs melt, pulled up at a fixed speed while rotating the

seed crystal and the crucible, thereby growing single crystal. The amount of carbon within the crystal is based on the carbon already mixed in the raw materials Ga and As, or based on the carbon dissolved into B_2O_3 as CO gas in ambient gas, restored with reacting with Ga to enter in the GaAs melt, and in the result, entering the grown crystal. However, by baking the pBN crucible or graphite hot zone and the like well and using high purity Ar gas, the carbon density within the pulled up GaAs single crystal can be lowered enough, normally to 2×10^{15} cm^{-3} which is the low limit of the FTIR method. In order to make the crystal have high resistance by limiting the amount of carbon as in this invention, the low amount of carbon within the crystal obtained by growing with no active carbon doping as described above is the presumed condition.

In the above single crystal growth condition where the background of the carbon concentration in the crystal is small, a method set form in the following can be considered in order to dope a predetermined amount of carbon in to the crystal.

(1) Method of adding carbon directly into raw material

In the LEC method and HB method, fine powder of high-purity carbon is weighed, and a predetermined amount thereof is admitted into a pBN crucible or pBN

boat. Also, Ga, As and B_2O_3 are added and melted. Since a predetermined amount of carbon is dissolved in the GaAs melt, a predetermined amount of carbon according to the segregation coefficient can be included in the crystal by pulling up a single crystal from the solution.

(2) Method by applying a carbon coating on crucible

Liquid carbon compound such as alcohol, ethanol, and the like is admitted in a pBN crucible or a pBN boat. The same is thermal decomposed, or by CVD using CCl_4 and the like, a coat of carbon is applied on the inner sidewall of the crucible. By producing GaAs melt using a crucible or boat with a carbon coating, the carbon at the surface of the vessle is dissolved into the GaAs melt. By pulling up the single crystal from the melt, a predetermined amount of carbon according to the segregation coefficient can be included in the crystal.

(3) Method of mixing a predetermined amount of gaseous carbon compound in ambient gas

In growing a single crystal, the gas of Ar, N_2 and the like is used in the LEC method. In the HB method, such gas is not used, a vacuum sealed tube is used instead. In either of these methods, gaseous carbon compound such as CO_2, CH_4 and C_2H_6 and the like is

directed into ambient gas of constant amount or into a vacuum sealed tube, whereby carbon is doped into the melt by the reaction between the carbon compound and the GaAs melt. As a result, carbon can be doped into the single crystal that is to be grown.

By growing the GaAs single crystal to which a predetermined amount of carbon is doped by the above method, it is possible to obtain the desired GaAs of high resistivity with high reproducibility. Variation in electrical characteristics between wafers and lots of substrate causes a decrease in yield when manufacturing elements such as FET, however, it is possible to remarkably reduce the variation according to the present invention, thereby greatly improving yield in the last manufacturing step.

[Embodiment]

Using a high pressure single crystal pull up device according to the LEC method, a single crystal of GaAs was grown. The crucible used in the furnace and the graphite-made component called hot zone were previously baked in vacuum at 1500°C. The high purity product of 7N (99.99999%) of materials Ga and As were used. Graphite powder of high purity were admitted into a pBN crucible of 6 inch in diameter so that the carbon concentration in the GaAs melt was approximately 4×10^{15} cm^{-3}. Here, the amount to be added is

determined taking into consideration the segregation coefficient of carbon. Then, Ga and As were inserted. Then, B_2O_3 serving as a sealing agent was admitted. These were directly combined in the furnace, and then melted, and a seed crystal was dipped and then pulled up at the speed of 9mm/h. The ambient at the time of growth was Ar gas and 20 atm. Following the crystal growth, the crystal was cooled down to room temperature taking approximately 8 hours.

The resistivity of the grown GaAs single crystal of 2-3 inches in diameter had a high resistance of 10^7 $\Omega\cdot cm$ at least from the upper to lower portion of the crystal. Figs. 2(a) and 2(b) respectively show the distributions of the resistivity of the grown crystal in the growing direction when carbon is doped and when carbon is not doped. The resistivity of the GaAs single crystal is affected by the composition of the melt when the GaAs single crystal grows. The crystals shown in Figs. 2(a) and 2(b) are both grown using the melt having substantially stoichiometry composition. Further, several crystals are grown under the aforesaid condition to check reproducibility.

As a result, according to the embodiment, it is found that high resistance crystal is obtained with 100% yield. In contrast, in a case of doping no carbon, only one out of eight grown crystals becomes to have

high resistance more than 10^7 Ω·cm throughout, and resistance of a part of the rest of the crystals is decreased as low as 10^3 to 10^6 Ω·cm.

Further, the mobility of the high resistance crystal obtained in this embodiment is 4500 to 8000cm^2/V·S. Furthermore, the crystal showed good thermal stability during activating heat process by the cap anneal method using a silicon nitride film as a protective film, and did not suffer thermal denaturation. EPD (Etch Pit Density) of grown crystal was 1×10^4 to 3×10^4 cm^{-2} regardless of whether carbon is doped. The carbon concentration of the carbon doped crystal by the FTIR method is 2×10^{15} to 4×10^{15} cm^{-3}, and the variation of the carbon concentration among crystals was small.

Further, the EL2 concentration of the grown crystal of the embodiment was almost stable and ranged between 1.3×10^{16} to 1.5×10^{16} cm^{-3}.

In the present invention as described above, based on the assumption that the middle donor having a middle energy level participates in giving GaAs semi-insulating property in addition to the levels of EL2, carbon, and Si, GaAs single crystal is grown so that the carbon concentration whose acceptor level is shallow is in between the EL2 concentration and the

middle donor concentration. The middle donor concentration reaches 2×10^{15} cm^{-3} in a dense case.

Therefore, if the other growth conditions are satisfied, it is possible to obtain GaAs single crystal having resistivity of more than 10^7 Ω·cm even when the carbon concentration is as low as 2×10^{15} cm^{-3}. However, as apparent from Fig. 1 which shows the analysis result by the FTIR method, high resistivity is more stably achieved as carbon concentration become higher.

If the carbon concentration is close to the middle donor concentration, the resistivity of the crystals may vary in accordance with various growth conditions, such as crystal growth temperature and its gradient, pulling-up speed, and cooling rate. Therefore, it is still not clear how these conditions to be set for achieving high resistivity of, e.g., 10^7 Ω·cm. Whereas, as clearly seen from Fig. 1 showing the analysis result of the FTIR method, it is possible to obtain GaAs single crystal of high resistivity greater than 10^7 Ω·cm with near 100% yield by setting the carbon concentration to greater than 3.5×10^{15} cm^{-3}.

Accordingly, it is appropriate to set the lower limit of the carbon concentration to 3.5×10^{15} cm^{-3} at this point. It should be noted that 10^7 Ω·cm is set as a standard of high resistivity; however, in order to attain a higher resistivity than 10^7 Ω·cm, the lower

limit of the carbon concentration should be increased accordingly.

[Effects of the Invention]

Upon manufacturing semi-insulating GaAs single crystal, by doping carbon so that the carbon concentration becomes higher than the middle donor concentration and lower than the EL2 concentration, and setting the silicon concentration lower than the carbon concentration, it is possible to obtain semi-insulating GaAs single crystal having a good heat stability and having uniform and high resistivity along the direction of crystal growth with good reproducibility.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is an explanatory view showing the relationship between the carbon concentration and the resistivity of simi-conductive GaAs single crystal,

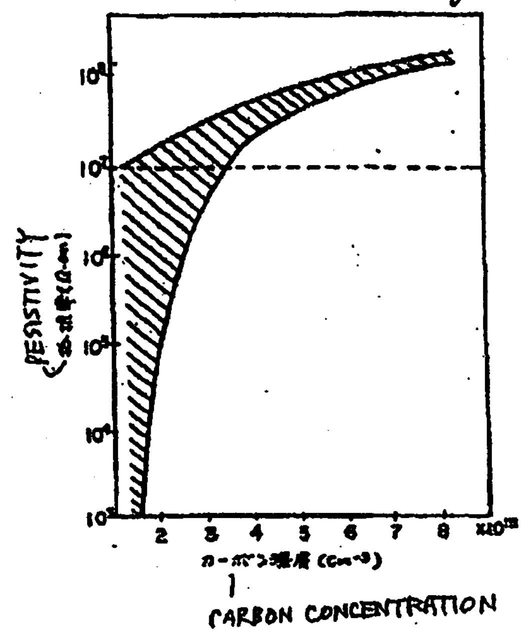
Fig. 2(a) is a graph showing a transition of resistivity along the direction of crystal growth of the GaAs single crystal obtained by applying the present invention, and

Fig. 2(b) is a graph showing a transition of resistivity along the direction of crystal growth of the GaAs single crystal when no carbon is doped.

各GaAs単結晶の結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を示すグラフである。

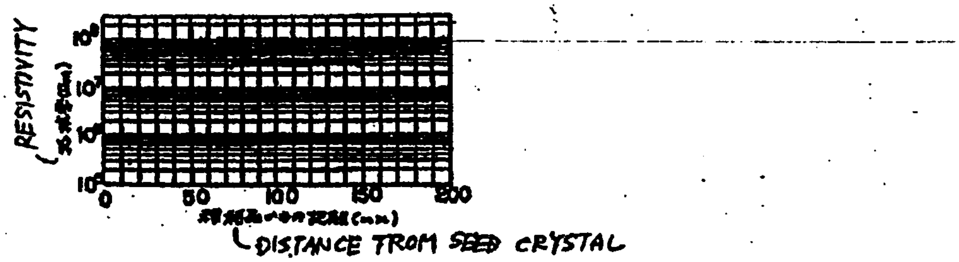
代理人　弁理士　大日方富雄
　　　　弁理士　富田博行

第 1 図 Fig. 1

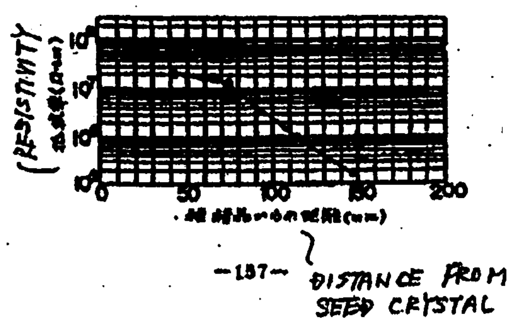


第 2 図 Fig. 2

(a)



(b)



DECLARATION

I, Mikio Kominami, residing at 7 th Fl., Shuwa Kioicho Park Bldg., 3-6, Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan, do hereby solemnly and sincerely declare that I well understand the English and Japanese languages and that the attached English translation is a correct and faithful translation of Japanese Patent Laid-open Publication Document No.64-37833.

May 16, 2002

M. Kominami

Mikio Kominami

7 th Fl., Shuwa Kioicho Park Bldg.,
3-6, Kioicho, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japan